



⑮ **BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND**



**DEUTSCHES
PATENT- UND
MARKENAMT**

⑫ **Offenlegungsschrift**
⑩ **DE 198 07 504 A 1**

⑤① Int. Cl.⁶:
C 08 J 3/24
C 08 F 8/42
A 61 L 15/60

⑰ Aktenzeichen: 198 07 504.9
⑱ Anmeldetag: 21. 2. 98
⑲ Offenlegungstag: 26. 8. 99

DE 198 07 504 A 1

⑦① Anmelder:
BASF AG, 67063 Ludwigshafen, DE

⑦② Erfinder:
Funk, Rüdiger, Dr., 65527 Niedernhausen, DE;
Frenz, Volker, Dr., 55246 Mainz-Kostheim, DE;
Stüven, Uwe, Dipl.-Ing., 65812 Bad Soden, DE;
Engelhardt, Fritz, Dr., Chesapeake, Va., US; Daniel,
Thomas, Dr., Chesapeake, Va., US

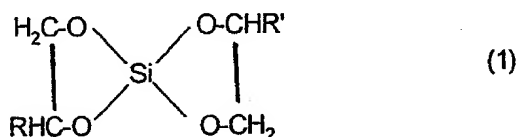
⑤⑥ Entgegenhaltungen:
DE-OS 16 43 306

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

Prüfungsantrag gem. § 44 PatG ist gestellt

⑤④ Vernetzte quelfähige Polymere

⑤⑦ Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Oberflächenvernetzung von Partikeln superabsorbierender Polymere, gekennzeichnet durch die Verwendung von Verbindungen der Formel 1 als Vernetzer



worin R und R¹ unabhängig voneinander Wasserstoff oder C₁-C₆-Alkyl bedeuten.

DE 198 07 504 A 1

Die vorliegende Erfindung betrifft die Verwendung von Diglykolsilikaten als Vernetzer bei der Herstellung Carboxylgruppen enthaltender Hydrogele mit verbesserten Eigenschaften, sowie die Verwendung der so hergestellten Hydrogele als sog. Superabsorber zur Absorption wäßriger Flüssigkeiten.

Superabsorber sind wasserunlösliche, vernetzte, Carboxylgruppen enthaltende Polymere, welche in der Lage sind unter Quellung und Ausbildung von Hydrogelen wäßrige Flüssigkeiten und Körperflüssigkeiten, wie z. B. Urin oder Blut aufzunehmen und die absorbierten Flüssigkeitsmengen unter einem bestimmten Druck zurück zu halten. Sie werden auch als superabsorbierende Polymere oder SAP bezeichnet.

Die Herstellung und Verwendung derartiger zur Hydrogelbildung befähigter Polymerer ist in zahlreichen Patentschriften beschrieben, wie z. B. EP-A-0 316 792, EP-A-0 400 283, EP-A-0 343 427, EP-A-0 205 674 und DE-A-44 18 818.

Um Polymere herzustellen, welche Hydrogele mit besonders hoher Flüssigkeitsaufnahmekapazität, hoher Gelstärke sowie hohem Aufnahmevermögen unter Druck besitzen, hat es sich als notwendig erwiesen die Polymerisatpartikel einer nachträglichen Oberflächenbehandlung zu unterwerfen. Die höhere Vernetzung nahe der Oberfläche der SAP-Partikel ist zum Beispiel in US-4 734 478 und US-4 666 983 (Nippon Shokubai) beschrieben. Dabei werden bevorzugt Substanzen eingesetzt, welche zwei oder mehrere Gruppen enthalten, die mit den Carboxylgruppen der hydrophilen Polymeren an der Oberfläche des Partikels kovalente Bindungen ausbilden können. Dies lehrt beispielsweise EP-A-0 349 240.

Als Vernetzungsmittel können Polyglycidylether, Haloeopoxiverbindungen, Polyole, Polyamine oder Polyisocyanate verwendet werden. Die bisher bekannten Systeme zur Oberflächenachvernetzung lassen sich in vier Gruppen mit unterschiedlichem Wirkmechanismus einteilen:

1. Reaktive, ringöffnende Verbindungen;
2. bifunktionelle, kondensationsaktive Verbindungen;
3. Vernetzung durch polyvalente Metallionen; und
4. reaktive Vernetzung durch eine Dehydratationsreaktion.

Ein typisches Beispiel für eine Vernetzung mit einer reaktiven, ringöffnenden Verbindung lehrt EP-A-0 317 106 durch die Verwendung von Polyglycidylethern, wie z. B. Ethylenglykoldiglycidylether und die EP-A-0 618 005 mit der Verwendung von Polyazetidiniumsalzen. Nach DE-A-40 20 780 wird eine verbesserte Absorption unter Druck durch oberflächenvernetzende Behandlung eines Polymeren mit 0,1 bis 5 Gew.-% Alkylencarbonat erreicht.

US-4 666 983 lehrt die Verwendung von Diisocyanaten und Polyisocyanaten als mögliche Verbindungen zur Nachvernetzung von SAP-Oberflächen. Durch die Reaktion mit Hydroxylgruppen entstehen dabei Carbamatstrukturen.

Eine weitere Möglichkeit der Vernetzung besteht in der Ausbildung von ionischen an Stelle von kovalenten Vernetzungspunkten. Gemäß EP-A-0 372 981 sind mehrwertige Metallionen wie z. B. Aluminium zur ionischen Vernetzung der Carboxylfunktionen geeignet.

WO-94/09043 beschreibt die Verwendung von Polyhydroxyverbindungen, insbesondere organische Polyhydroxyverbindungen wie z. B. Diethylenglykol oder Trimethylolpropan bei erhöhter Temperatur unter Esterbildung.

EP-A-0 610 013 beschreibt organische Ester von Carboxylverbindungen eines polyfunktionellen organischen Alkohols, wobei auch eine nur teilweise Veresterung der Hydroxylgruppen beschrieben ist. Die Ester können dabei auch in einer Mischung mit Wasser oder einem organischen Lösungsmittel auf die SAP Oberfläche aufgebracht werden.

EP-A-0 644 207 beschreibt die Oberflächenvernetzung von (durch Verwendung eines Blähmittels) porösem SAP mit Polyhydroxyverbindungen. Die Vernetzungsreaktion ist allerdings völlig analog zu WO-A-94/09043, der Unterschied liegt ausschließlich im Grundpolymer vor der Oberflächenachvernetzung.

EP-A-0 509 708 lehrt die Verwendung von Mischungen einer Polyhydroxyverbindung mit einem Tensid, charakterisiert durch einen HLB-Wert zwischen 3 und 10. Das Tensid trägt dabei nicht zur Reaktion bei sondern erleichtert die Verteilung der Polyhydroxykomponente auf der Oberfläche.

Eine Vernetzung mit bestimmten polyfunktionellen organischen Alkoholen wird ebenfalls von EP-A-0 450 924 offenbart.

Wie bereits in EP-A-0 610 013 dargelegt wurde, haben die Verfahren gemäß den Punkten 1-3 einige Nachteile. Die aus diesen Gruppen ausgewählten Vernetzungsmittel zeigen eine sehr hohe Reaktivität und sie reagieren dabei unmittelbar beim Aufbringen auf das zu vernetzende Polymer. Diese hohe Reaktivität ist für eine gleichmäßige Verteilung auf der Oberfläche sehr nachteilig. Dieser Nachteil kann durch eine erhöhte Mischzeit nicht ausgeglichen werden. Die anwendungstechnischen Eigenschaften sind aufgrund dieser mangelnden Verteilung auf der Oberfläche nicht optimal.

Die Vernetzung nur mit ionischen Gruppen ist sehr schwierig, da im Laufe der Anwendung eine Diffusion der mehrwertigen Ionen in die SAP-Partikel beginnt und somit an Stelle einer Oberflächenvernetzung eine starke Gelvernetzung erreicht wird, die keinerlei vorteilhafte anwendungstechnische Eigenschaften besitzt.

Im Gegensatz hierzu führt die Verwendung von organischen Alkoholen oder deren Estern zur dehydratisierenden Vernetzung nach Punkt 4 nicht zu diesen Nachteilen. Aufgrund der gegenüber den Polyglycidylethern verringerten Reaktivität ist eine gleichmäßige Verteilung in einer Mischzeit auf der Oberfläche des SAP möglich. Dadurch kann eine gleichmäßige Oberflächenachvernetzung erfolgen, wobei man über die Mischzeit und die Lösungsbedingungen auch die Eindringtiefe in das SAP-Korn steuern kann.

Die Verwendung von Alkylencarbonaten oder wenig reaktiven Polyolen hat allerdings den Nachteil, daß man bei sehr hohen Temperaturen vernetzen muß, um eine ausreichende Reaktivität zu erhalten. Bei solchen hohen Temperaturen kann man eine thermische Nachvernetzung der gesamten Polymeren feststellen, wobei die Zentrifugenretention nachteilig beeinflusst wird. Die hohen Temperaturen können weiterhin zu einer unerwünschten thermischen Zersetzung des Produktes führen, welches zu einer Verfärbung des Produktes führt.

Ein Verfahren zur Vernetzung der Oberfläche eines superabsorbierenden Polymeren durch eine Silankopplungsreaktion z. B. mit gamma-Glycidoxypolytrimethoxysilanen lehrt die EP-A-0 195 406. Dabei werden Verbindungen der all-

gemeinen Formel



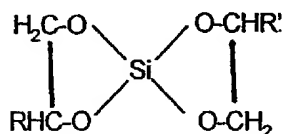
offenbart, wobei X eine Gruppe ist, die mit Carboxyl- oder Carboxylatgruppen reagieren kann, Y eine hydrolysierbare Gruppe darstellt und $m = 0, 1$ oder 2 ist.

Die primäre Bindung erfolgt durch die reaktive Gruppe X, wobei die hydrolysierbare Gruppe in Anwesenheit von Wasser zur Silanolgruppe umgesetzt wird, die ihrerseits in einem weiteren Schritt durch eine Dehydratation eine Si-O-Si Bindung formen kann. Es werden allerdings keine Verbindungen offenbart, die nur aus hydrolysierbaren Gruppen bestehen.

Aufgabe vorliegender Erfindung ist es, ein neues Verfahren zur Oberflächenvernetzung bereitzustellen, durch das Hydrogele mit verbesserten Eigenschaften hinsichtlich Gelstärke und Wasserrückhaltevermögen erhalten werden. Dabei sollen die Vernetzer über eine mittlere Reaktivität verfügen, die eine Verteilung des verwendeten Systems auf der Oberfläche erlaubt, ohne den Nachteil zu besitzen, erst bei sehr hohen Temperaturen zu vernetzen.

Überraschenderweise wurde gefunden, daß bei einer Oberflächenvernetzung mit Diglykolsilikaten superabsorbierende Polymere mit den geforderten Eigenschaften erhalten werden.

Gegenstand der Erfindung ist daher ein Verfahren zur Oberflächenvernetzung von Partikeln superabsorbierender Polymere, gekennzeichnet durch die Verwendung von Verbindungen der Formel 1 als Vernetzer



(1)

worin R und R' unabhängig voneinander Wasserstoff oder $\text{C}_1\text{-C}_6$ Alkyl bedeuten.

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung sind wasserquellbare Hydrogele auf Basis (co)polymerisierter, hydrophiler Monomere oder auf Basis natürlicher hydrophiler Polymere, eine Mischung dieser beiden Polymere oder ein Copolymeres, in dem Carboxylgruppen enthalten sind, dadurch gekennzeichnet daß sie mit einer Verbindung der Formel 1 oberflächlich vernetzt wurden.

Die Vernetzungsreaktion erfolgt im allgemeinen durch eine Umesterung im Bereich höherer Temperaturen. Die Vernetzungsreaktion kann durch einen Katalysator beschleunigt werden, wodurch sie bei niedrigerer Temperatur durchgeführt werden kann. Temperaturen von 120 bis 220°C sind für das erfindungsgemäße Verfahren bevorzugt.

Die Vernetzung erfolgt dabei vorzugsweise durch Umesterung der Verbindungen der Formel 1 unter Ringöffnung mit den reaktiven Carboxylgruppen der Monomeren bzw. der (Co)polymeren.

Die Verbindungen der Formel 1 werden vorzugsweise in Mengen von $0,05$ bis 10 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtmonomergewicht, bzw. das Gesamtpolymergewicht eingesetzt. Vorzugsweise werden sie in Form wäßriger, alkoholischer oder wäßrig-alkoholischer Mischungen verwendet.

Geeignete, mit Verbindungen der Formel 1 zu erfindungsgemäßen Hydrogelen vernetzbare natürliche Polymere können sowohl in unveredelter als auch in veredelter Form eingesetzt werden.

Besonders geeignet sind insbesondere Carboxymethylpolysaccharide, wie zum Beispiel Carboxymethylhydroxypropyl-Guar, Carboxymethylstärke und Alginate.

Als copolymerisierbare hydrophile Monomere kommen insbesondere Acrylsäure, Methacrylsäure, Crotonsäure, 2-Acrylamido-2-methylpropansulfonsäure und -phosphonsäure, Vinylphosphonsäure, Vinylphosphonsäurehalbester, deren Salze, Acrylamid, N-Vinylamide, Vinylacetat oder Gemische davon in Frage. Besonders bevorzugt ist Acrylsäure und deren Salze.

Die Polymerisation kann durch jede bekannte Reaktion durchgeführt werden, bevorzugt ist eine radikalische Polymerisation in homogener Phase, z. B. in wäßriger Lösung, eine sog. Gelpolymerisation. Weitere Möglichkeiten zur Synthese der erfindungsgemäßen Hydrogele bietet die Fällungspolymerisation aus organischen Lösungsmitteln, wie zum Beispiel aus Alkoholen, bevorzugt tert.-Butanol oder Kohlenwasserstoffen wie Hexan oder Cyclohexan oder die Suspensions-, Dispersions-, Emulsions- oder Mikroemulsionspolymerisation, aber auch die ionische Polymerisation.

Die radikalische Polymerisation kann durch Radikalbildner wie zum Beispiel organische oder anorganische Peroxide sowie Azoverbindungen ausgelöst werden. Beispiele sind Benzoylperoxid, tert.-Butylhydroperoxid, Cumolhydroperoxid, $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$, $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$, $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_8$, H_2O_2 oder Azodiisobutyronitril. Auch Redoxsysteme eignen sich in hervorragender Weise als Polymerisationsinitiatoren.

Die Polymerisation kann auch durch energiereiche Strahlung ausgelöst werden.

Die Verbindungen der Formel 1 können zur Vernetzung während der Polymerisationsreaktion genutzt werden und/oder erst nach der Polymerisationsreaktion zur nachträglichen Vernetzung des Polymeren. Wird die Verbindung der Formel 1 erst einem unvernetzten Prä(Co)polymeren zugegeben, so geschieht dies in der Regel vor der Trocknung durch homogenes Vermischen, beispielsweise durch Verkneten eines wäßrigen Polymergels in einem Knetor. Auch Aufsprühen aus verdünnter Lösung auf ein Polymerpulver oder ein Polymergranulat ist möglich. In diesem Fall kann durch geeignete Wahl des Lösungsmittelsystems eine gezielte Vernetzung der Polymere in der Nähe der Partikeloberfläche durchgeführt werden.

Die erfindungsgemäßen Hydrogele eignen sich in hervorragender Weise als Absorbentien für wäßrige Flüssigkeiten, zur Formulierung kosmetischer Zubereitung, als Verfestiger und/oder Binder von reaktiven Gruppen enthaltenden, faserigen Flächengebilden, als polymere Additive für wäßrige Bohrspülungen und Zementadditive bei der Erdölgewinnung, sowie zur Verwendung in Hygieneartikeln, Verpackungsmaterialien und Nonwovens.

Für die Verwendung als sogenannte "Super Absorbing Polymers" (SAP) zum Einsatz in Hygieneartikeln wie bei-

spielsweise Windeln, Tampons oder Damenbinden eignen sich insbesondere erfindungsgemäße Hydrogele auf Basis von Acrylsäure, wobei diese teilweise als Alkali- oder Ammoniumsalz vorliegen kann. Die Neutralisation kann dabei sowohl vor als auch nach der Polymerisation erfolgen.

Auch erfindungsgemäße Hydrogele auf Basis von Carboxylgruppen enthaltenden Polysacchariden eignen sich zum Einsatz als SAP in hervorragender Weise.

Durch Nachvernetzung insbesondere an der Oberfläche mit Verbindungen der Formel 1 von bereits vorvernetzten Polymeren, die für den Einsatz als SAP vorgesehen sind, kann deren Wirksamkeit hinsichtlich Absorption unter Druck wesentlich verbessert werden.

Durch den Zusatz saurer Katalysatoren kann die Vernetzungsreaktion beschleunigt und/oder die Reaktionstemperatur abgesenkt werden.

Verbindungen, welche sich im erfindungsgemäßen Verfahren als Katalysatoren eignen sind anorganische Oxosäuren, deren saure Salze und Anhydride, Ester oder Teilester, wie z. B. Phosphorsäure, Schwefelsäure, Borsäure, Polyphosphate, Polyborate, Polyphosphonate, Phosphorsäureanhydride, sowie Hydrogensulfate, Hydrogenphosphate. Ebenfalls geeignet sind Säuren der allgemeinen Formel HX wobei X ein Halogen sein kann, sowie alle bekannten Lewisäuren wie z. B. BF₃-Ätherat oder Sulfonsäuren insbesondere organische Sulfonsäure wie z. B. p-Toluolsulfonsäure. Besonders geeignet sind Hydrogenphosphate, Borsäure und deren Anhydride, Ester oder Teilester, sowie p-Toluolsulfonsäure und BF₃-ätherat. Vorzugsweise werden 0,05 bis 3 Gew.-% Katalysator, bezogen auf die Masse des Polymeren, zugesetzt.

Testmethoden

Zur Charakterisierung superabsorbierender Polymere werden bestimmte Testmethoden benutzt, dazu gehört die Messung der extrahierbaren Anteile nach n Stunden und die Absorption von 0,9 Gew.-% NaCl-Lösung mit und ohne Gewichtsbelastung.

1. Extrahierbare Anteile, n Stunden (n= 1-16)

1 g SAP wird in 200 ml 0,9 Gew.-% NaCl-Lösung gelöst und mit einem Magnetrührer für n (n=1-16) Stunden gerührt. Die überstehende Lösung wird filtriert und die Polyacrylsäure bzw. das Polyacrylat wird titriert. Die pH-Elektrode für die Titration wird bei pH 2,7 und 10 kalibriert. Es wird zunächst mit ungefähr 0,1 N NaOH auf einen pH-Wert 10 titriert. Die verbrauchte Menge NaOH bezeichnet man als Va (in ml), die Normalität der Base mit Na (n meq/ml). Die so titrierte Lösung wird dann auf pH 2,7 mit ungefähr 0,1 N HCl eingestellt. Die verbrauchte Menge HCl bezeichnet man als Vb, die Normalität der Säure mit Nb (in meq/ml).

Dieselbe Prozedur wird mit 0,9 Gew.-% NaCl-Lösung wiederholt, um den Blindwert der Titration zu ermitteln. Dabei bezeichnet Vab die benötigte Menge Base, Vbb die benötigte Menge Säure zur Titration der reinen Salzlösung.

Die extrahierbaren Anteile berechnen sich gemäß:

$$E = \frac{(W_a + W_b) + 100}{W}$$

wobei W die Gesamtmasse des Superabsorberprobe darstellt und

$$W_a = (V_a - V_{ab}) \cdot N_a \cdot E_a \cdot D$$

$$W_b = (M_b \cdot E_b \cdot D)$$

$$M_b = M_t - M_a$$

$$M_t = (V_b - V_{bb}) \cdot N_b \text{ ist und}$$

Ea die Äquivalentmasse eines unneutralisierten Monomer in der Polymerkette (72 Dalton)

Eb die Äquivalentmasse eines neutralisierten Monomer in der Polymerkette (94 Dalton)

D = Verdünnungsfaktor = 4

2. Zentrifugenretention (CRC)

Bei dieser Methode wird die freie Wasseraufnahme des SAP nach der Teebeutelmethode gemessen. Es werden ca. 0,2 g SAP in einen Teebeutel eingeschweißt und für 20 Minuten in eine 0,9 Gew.-% NaCl-Lösung getaucht. Anschließend wird der Teebeutel in einer Zentrifuge 5 Minuten mit 250 g geschleudert. Ein Teebeutel ohne SAP bestimmt den Blindwert der Messung:

$$\text{Retention CRC (g/g)} = \frac{\text{Auswaage} - \text{Blindwert}}{\text{Einwaage}}$$

3. Absorption unter Druck (20, 40, 60 g/cm²)

Bei der Adsorption unter Druck werden 0,9 g SAP gleichmäßig auf dem Boden eines Plexiglaszylinders verteilt. Der Zylinder hat eine Höhe von 50 mm und einen Innendurchmesser von 60 mm. Auf dem Boden des Zylinders befindet sich ein Drahtgitter mit 36 µm Maschenweite (400 mesh). Über den Superabsorber wird eine Abdeckplatte gelegt und die Probe mit einem entsprechenden Gewicht (20, 40 60 g/cm²) belastet. Danach erlaubt man dem Superabsorber für 60 Minuten unter der entsprechenden Druckbelastung zu quellen.

Die AUL (Absorbency under Load) unter einer Druckbelastung berechnet sich gemäß

$$AUL(g/g) = [(W_b - W_a) / W_s]$$

wobei W_a die Masse des Apparatur,
 W_b die Masse der Apparatur nach Wasseraufnahme durch den SAP, und
 W_s die Masse der SAP ist.

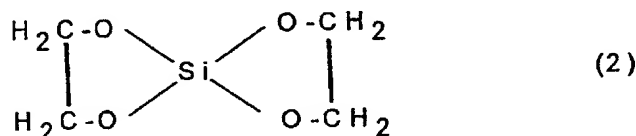
4. Gelstärke

Der Schermodul wird mit Hilfe eines Carri-Med controlled stress rheometer gemessen. Zur Messung wird eine 6 cm Platte-Platte Geometrie verwendet. Zur Bestimmung des Schermoduls läßt man 2,5 g SAP in 100 g 0,9 Gew.-% NaCl für 24 Stunden anquellen und mißt anschließend das Schermodul in Abhängigkeit der Frequenz. Der Wert bei 10 Hz wird als Speichermodul angegeben.

Im Beispiel 1 und 2 wird die Verwendung der Verbindung mit der Formel 1 als Vernetzer während der Polymerisationsreaktion beschrieben.

Beispiel 1

In einem durch geschäumtes Kunststoffmaterial gut isolierten Polyethylengefäß mit einem Fassungsvermögen von 10 l werden 4780 g E-Wasser vorgelegt, 1696 g Natriumbicarbonat darin suspendiert und langsam 1994 g Acrylsäure so zugesetzt, daß ein Übersäumen der Reaktionslösung vermieden wird, wobei sich diese auf eine Temperatur von ca. 5–3°C abkühlt. Es werden nun 6 g der Verbindung 2



und 10 g eines Natrium-Diisooctylsulfosuccinates (®Rewopol V 2133 der Firma REWO, Steinau), sowie 2,5 g Methylbisacrylamid zugegeben. Bei einer Temperatur von 4°C werden die Initiatoren, ein Redoxsystem, bestehend aus 2,2 g 2,2'-Azobisamidinopropan-dihydrochlorid, gelöst in 20 g E-Wasser, 4 g Kaliumperoxodisulfat, gelöst in 150 g E-Wasser sowie 0,4 g Ascorbinsäure, gelöst in 20 g E-Wasser nacheinander zugegeben und verrührt. Die Reaktionslösung wird daraufhin ohne Rühren stehengelassen, wobei durch einsetzende Polymerisation, in deren Verlauf die Temperatur bis auf ca. 89°C ansteigt ein festes Gel entsteht. Dieses wird anschließend mechanisch zerkleinert, bei Temperaturen über 150°C getrocknet und gemahlen.

Das so erzeugte Produkt wurde in herkömmlicher Weise in eine Babywindel eingearbeitet und zeichnete sich hier durch eine besonders gute Flüssigkeitsretention aus.

Beispiel 2

Es wird analog Beispiel 1 verfahren, nur werden jetzt 6,0 g der Verbindung 3, in der $R = \text{CH}_3$ ist, verwendet. Auch das hier resultierende Produkt ist hervorragend für den Einsatz in Babywindeln geeignet und zeichnet sich durch gute Flüssigkeitsretention und Verteilung aus.

Beispiel 3

Unter adiabatischen Bedingungen werden in einem 1,5 l zylindrischen Weithalsreaktionskolben 1287 g auf 15°C abgekühltes E-Wasser vorgelegt und 255 g Acrylsäure sowie 1,28 g Tetraallyloxyethan darin gelöst. Es wird Stickstoff in die Monomerlösung eingeleitet (ca. 2 l/Min. für ca. 20 Min.), um den Sauerstoffgehalt zu erniedrigen. Bei einem Gehalt von 1,5 ppm O_2 werden 7,7 g einer 10%igen wäßrigen Lösung von 2,2'-Azobis(2-amidinopropan)-dihydrochlorid zugegeben. Nach weiterem N_2 -Einleiten und bei einem O_2 -Gehalt von 1,3 ppm werden 2,6 g einer 1%igen H_2O_2 -Lösung zugegeben und schließlich werden bei einem O_2 -Gehalt von 1,0 ppm 6,4 g einer 0,1%igen Ascorbinsäurelösung zugegeben. Durch die einsetzende Polymerisation, in deren Verlauf die Temperatur bis auf ca. 65°C ansteigt, entsteht ein festes Gel, das anschließend mechanisch zerkleinert wird. 400 g des zerkleinerten Gels werden mit 56,5 g Natronlauge (50%ig) versetzt (Neutralisationsgrad der Acrylsäure 74 Mol-%), zweimal durchgeknetet, mit 25 g einer 1%igen Lösung der Verbindung 2 versetzt, wiederum zweimal verknetet, anschließend bei Temperaturen über 150°C in dünner Schicht getrocknet, gemahlen und gesiebt.

Man erhält ein Produkt, im wesentlichen u. a. gekennzeichnet durch folgende physikalische Daten, alle gemessen mit NaCl 0,9%:

Extrahierbare Anteile (1 h-Wert) 2,1%, A

Absorption unter Druck (20 g/cm²) = AUL 20 = 29,9 g/g.

Beispiel 4

Unter adiabatischen Bedingungen werden in einem 1,5 l zylindrischen Weithalsreaktionskolben 2574 g auf 15°C abgekühltes E-Wasser vorgelegt und 510 g Acrylsäure sowie 1,52 g Triallylamin darin gelöst. Es wird Stickstoff in die Monomerlösung eingeleitet (ca. 2 l/Min. für ca. 20 Min.), um den Sauerstoffgehalt zu erniedrigen. Bei einem Gehalt von 1,5 ppm O_2 werden 7,7 g einer 10%igen wäßrigen Lösung von 2,2'-Azobis(2-amidinopropan)-dihydrochlorid zugege-

ben, nach weiterem N_2 -Einleiten und einem O_2 -Gehalt von 1,3 ppm werden 2,6 g einer 1%igen H_2O_2 -Lösung zugegeben und schließlich bei einem O_2 -Gehalt von 1,0 ppm werden 6,4 g einer 0,1%igen Ascorbinsäurelösung zugegeben. Durch die einsetzende Polymerisation, in deren Verlauf die Temperatur bis auf ca. 65°C ansteigt, entsteht ein festes Gel, das anschließend mechanisch zerkleinert wird. Nach Trocknung dieses Gels erhält man das Vergleichsprodukt der Tabelle (Gel 4a).

Beispiel 4b

Zu 300 g eines zerkleinerten, zu 73 Mol-% neutralisierten 30%igen Polymergels aus Beispiel 4a werden 0,26 g der Verbindung 1 ($R = CH_3$), gelöst in 40 ml Methanol zugegeben, homogen verknetet, zerkleinert, bei 180°C bis zu einer Restfeuchte von 3% getrocknet, gemahlen und gesiebt. Das so gewonnene Gel wird nach Oberflächennachvernetzung als Beispiel 4b bezeichnet.

Die folgenden Beispiele zeigen den erfindungsgemäßen Effekt der Oberflächennachvernetzung für ein partikuläres System mit Carboxyl oder Carboxylatgruppen. Die Erhöhung der Absorption unter Druckbelastung wird in Tabelle 1 dokumentiert.

Beispiel 5

Zu 300 g eines zerkleinerten, zu 73 Mol-% neutralisierten 30%igen Polymergels aus Beispiel 4a werden 0,51 g der Verbindung 3 ($R = CH_3$), gelöst in 40 ml Methanol zugegeben, homogen verknetet, zerkleinert, bei 180°C bis zu einer Restfeuchte von 3% getrocknet, gemahlen und gesiebt.

Beispiel 6

Zu 300 g eines zerkleinerten zu 73 Mol-% neutralisierten 30%igen Polymergels aus Beispiel 4a werden 0,39 g der Verbindung 2 ($R = H$), gelöst in 40 ml Methanol zugegeben, homogen verknetet, zerkleinert, bei 180°C bis zu einer Restfeuchte von 3% getrocknet, gemahlen und gesiebt.

Beispiel 7

Zu 300 g eines zerkleinerten zu 73 Mol-% neutralisierten 30%igen Polymergels aus Beispiel 4a werden 0,76 g der Verbindung 2 ($R = H$), gelöst in 40 ml Methanol zugegeben, homogen verknetet, zerkleinert, bei 180°C bis zu einer Restfeuchte von 3% getrocknet, gemahlen und gesiebt.

Beispiel 8

Zu 300 g eines zerkleinerten zu 73 Mol-% neutralisierten 30%igen Polymergels aus Beispiel 4a werden 1,2 g der Verbindung 2 ($R = H$), gelöst in 40 ml Methanol zugegeben, homogen verknetet, zerkleinert, bei 180°C bis zu einer Restfeuchte von 3% getrocknet, gemahlen und gesiebt.

Die erhaltenen Produkte der Beispiele 4 bis 8 sind durch folgende in Tabelle I zusammengefaßte Daten gekennzeichnet:

Tabelle I

	Extrahierbare Anteile 16 h-Wert (%)	Absorption unter Druck (20 g/cm ²) (g/g)	Gelstärke ^{*)} (Pa)
Ausgangspolymer unbehandelt Vergleichsbeispiel 4a	9,8	18,4	510
Erfindungsgemäße Beispiele:			
4b	5,8	26,1	608
5	4,6	31,9	3210
6	4,3	33,1	3100
7	3,1	32,0	3500
8	3,7	34,6	3680

Beispiel 9

Auf 45°C aufgewärmte handelsübliche, teilneutralisierte, vernetzte Polyacrylsäure für den Einsatz als Superabsorber in Babywindeln, wird 0,2 Gew.-% der Verbindung 2 (R = H), als 10%ige Lösung in einem PETERSON & KELLY-Mischer aufgedüst und 20 Min. bei 185°C gemischt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wurden folgende in Tabelle II aufgeführten, im Vergleich zum Ausgangsprodukt verbesserten Werte gefunden:

Tabelle II

	Verbindung 1 Gew.-%		Extrahierbare Anteile 16 h- Werte	Absorption unter Druck (60 g/cm ²) (g/g)	CRC
	R = H	R = CH ₃	(%)	(g/g)	(g/g)
eingesetztes Ausgangsmaterial			7,1	14,3	45
Beispiel 9			3,5	26,2	30

Alle Werte in

^{*)} gemessen nach 24 Std. Anquellzeit in 2,5 %iger Konzentration

Beispiel 10

100 g hochmolekulare, unvernetzte Polyacrylsäure mit einem Neutralisationsgrad 53 Mol-% in Form eines zerkleinerten Gels, hergestellt analog Beispiel 5 ohne Vernetzer wird mit 120 g Carboxymethylguar sowie 100 g 0,15% Lösung der Verbindung 1, (R = H) homogen verknetet, zerkleinert, im Luftstrom bei 180°C 15 Min. getrocknet, gemahlen und gesiebt. Man erhält ein wasserquellbares Produkt mit einem Wasserabsorptionsvermögen vom mehrfachen des Eigengewichts.

DE 198 07 504 A 1

In den Beispielen 11 bis 15 wird die Herstellung von wasserquellbaren Produkten mit gutem Absorptionsvermögen durch Vernetzung von Polymeren verschiedenen Ursprungs mit erfindungsgemäßen Verbindungen beschrieben, was so geschieht, daß Mischungen aus Polyacrylaten und Carboxymethylpolysacchariden bzw. Alginaten in Wasser angeteigt, mit Verbindungen der Formel 1 versetzt, homogen verknetet, im Luftstrom bei 180°C getrocknet gemahlen und gesiebt werden.

Beispiel 11

550 Gew.Tl. Carboxymethylcellulose, 50 Gew.Tl. Polyacrylat, 0,6 Gew.Tl. I (R = CH)

Beispiel 12

30 Gew.Tl. Carboxymethylcellulose, 70 Gew.Tl. Polyacrylat, 0,35 Gew.Tl. I (R = H)

Beispiel 13

45 Gew.Tl. Carboxymethylstärke, 55 Gew.Tl. Polyacrylat, 0,56 Gew.Tl. I (R = H)

Beispiel 14

65 Gew.Tl. Alginat, 45 Gew.Tl. Polyacrylat, 1,8 Gew.Tl. I (R = CH)

Beispiel 15

20 Gew.Tl. Carboxymethylcellulose, 20 Gew.Tl. Carboxymethylstärke,
60 Gew.Tl. Polyacrylat,
1,4 Gew.Tl. I (R = H)

Beispiele 16–27

Auf 30°C bis 60°C vorgewärmte handelsübliche, teilneutralisierte, vernetzte Polyacrylsäure für den Einsatz als Superabsorber in Hygieneprodukten werden Verbindungen der Formel I als 10%ige wäßrige, oder wäßrig alkoholische Lösungen in einem Mischaggregat zugesetzt und bei 130°C–200°C behandelt.

Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wurden folgende in Tabelle III aufgeführten, im Vergleich zum Ausgangsprodukt verbesserte Werte gefunden.

Tabelle III

	Verbindung 1 Gew.-%		Extrahierbare Anteile 16 h- Wert	Absorption unter Druck (60 g/cm ²)	CRC
	R = H	R = CH ₃	(%)	(g/g)	g/g)
eingesetztes Ausgangsmaterial	-	-	7,8	13,6	49
Beispiel 16	0,3		3,2	27,1	29
Beispiel 17		0,2	3,1	27,6	30
Beispiel 18		0,25	3,0	27,6	28
Beispiel 19		0,3	3,0	28,9	26
Beispiel 20	0,6		2,1	29,3	24
Beispiel 21	1,5		2,0	20,0	18
Beispiel 22	0,1	0,1	3,6	26,7	33
Beispiel 23	0,2	0,2	2,8	27,5	30
Beispiel 24	0,3	0,4	2,5	30,3	29
Beispiel 25	0,5	0,5	2,1	29,9	28
Beispiel 26	1,0	1,0	2,2	33,1	25
Beispiel 27	0,25		3,5	26,2	32

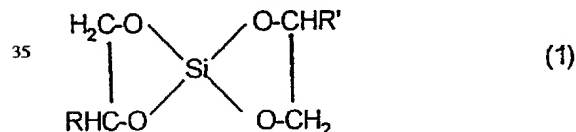
Beispiele 28 bis 32

Auf handelsübliche teilneutralisierte, vernetzte Polyacrylsäure für den Einsatz als Superabsorber, werden Verbindungen der allgemeinen Formel 1 als wäßrige oder wäßrig-alkoholische Mischungen unter Zusatz von 0,1 bis 0,6 Gew.-% bezogen auf Polymer saurer Katalysatoren zugegeben und bei 120°C bis 180°C behandelt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wurden folgende in Tabelle IV aufgeführten im Vergleich zum Ausgangsprodukt verbesserten Werte gefunden.

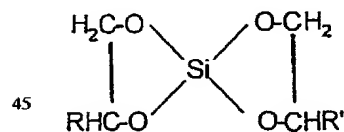
Tabelle IV

	Verbindung 1 Gew.-%		Katalysator Gew.	Reak- tions- temp.	Absorption unter Druck (60 g/cm ²)	CRC
	R = H	R = CH ₃	(%)	(°C)	(g/g)	(g/g)
eingesetztes Ausgangs- material	-	-			13,6	49
Beispiel 28	0,2		NaH ₂ PO ₄ 0,5	160	26,8	30
Beispiel 29	0,6		H ₃ PO ₄ 0,1	140	28,4	26
Beispiel 30		0,3	H ₃ BO ₃ 0,6	165	27,1	28
Beispiel 31		0,8	p-Toluol- sulfonsäure 0,2	140	28,6	25,5
Beispiel 32	0,2	0,2	BF ₃ ätherat 0,3	130	26,0	32

Die in der Beschreibung und in den Ansprüchen genannten Verbindungen

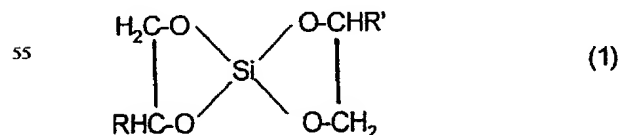


umfassen auch die Stereoisomere, beispielsweise solche der Formel



Patentansprüche

1. Verfahren zur Oberflächenvernetzung von Partikeln superabsorbierender Polymere, **gekennzeichnet durch die Verwendung von Verbindungen der Formel 1 als Vernetzer**



worin R und R' unabhängig voneinander Wasserstoff oder C₁-C₆ Alkyl bedeuten.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß es sich bei dem superabsorbierenden Polymeren um ein Polyacrylat, ein Carboxymethylpolysaccharid oder eine Mischung aus Polyacrylaten und Carboxymethylpolysacchariden handelt.

3. Verfahren nach Anspruch 1 und/oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Vernetzung an der Oberfläche der Polymerpartikel erfolgt.

4. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Vernetzung im Temperaturbereich von 120°C–220°C durchgeführt wird.

5. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß die Vernetzung unter

DE 198 07 504 A 1

Zusatz saurer Katalysatoren durchgeführt wird.

6. Verfahren nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß die Katalysatormenge 0,05 bis 3,0 Gew.-% bezogen auf das Polymer beträgt.

7. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß die Verbindungen der Formel 1 in Form wäßriger Mischungen aufgebracht werden. 5

8. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß die Verbindungen der Formel 1 als wäßrig-alkoholische Mischungen aufgebracht werden.

9. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß Polyacrylate in fester Form als Pulver oder Granulate vernetzt werden.

10. Oberflächenvernetzte, superabsorbierende Polymere, hergestellt nach dem Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 9. 10

11. Verwendung der oberflächenvernetzten, superabsorbierenden Polymere nach Anspruch 10 in Hygieneartikeln, Verpackungsmaterialien und Nonwovens.

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65